

Doc. 1-1 on ss 5 from WPIL using MAX

©Derwent Information

**Light coloured poly:ol ester(s) prodn. - by esterifying fatty acids or their glycerine ester with poly:ol(s) in the presence of lithium salts and treating the prod. with bleaching agent****Patent Number : DE4304468***International patents classification : C07C-067/03 C07C-069/003 C07C-067/02 C07C-067/08 C07C-067/48 C07C-069/30 C07C-069/33 C08K-005/10 C09K-003/16 C09K-015/06***• Abstract :**

DE4304468 A In the prodn. of light coloured polyol esters, fatty acids or fatty acid glycerine esters are subjected to esterification or transesterification with polyols in the presence of 0.001-0.1 wt.% (w.r.t fat solids) of Li salts, and subsequently treating the resulting polyol esters with bleaching agents in the known way.

Pref. fatty acids have the formula R1CO-OH (I) (where R1CO = a linear or branched aliphatic, opt. OH-substd., acyl residue with 6-22C and 0 or 1-5 double bonds). Pref. fatty acid glycerine esters have the formula (II) (where R2CO, R3CO and R4CO = linear or branched aliphatic, opt. OH-substd. acyl residues with 6-22C and 0 or 1-5 double bonds. Pref. polyols are chosen from glycerin, oligoglycerin, trimethylolpropane and pentaerythritol. The Li salt is esp. LiOH or a Li soap of an opt. OH-substd. fatty acid with 6-22C and 0, 1, 2 or 3 double bonds.

USE/ADVANTAGE - The prods. are esp. useful as assistant additives in plastics materials such as PVC and polycarbonate, used in an amt. of 0.1-5 (esp. 0.5-1.5) wt.% per 100 pts.wt. plastics material, partic, as a processing lubricant, antistatic agent or UV stabiliser. The Li salts catalyse the (trans)esterification reaction in very low concns. and also reduce the reaction time considerably, while the resulting polyolesters are much more amenable to bleaching e.g. with H2O2 than polyol esters made using Sn catalysts. (Dwg.0/0)

**• Publication data :**

Patent Family : DE4304468 A1 19940818 DW1994-32 C07C-069/003 5p \* AP: 1993DE-4304468 19930215 WO9418153 A1 19940818 DW1994-34 C07C-067/03 Ger 18p AP: 1994WO-EP00345 19940207 DSNW: CA JP US DSRW: AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LU MC NL PT SE EP-683763 A1 19951129 DW1996-01 C07C-067/03 Ger FD: Based on WO9418153 AP: 1994EP-0907513 19940207; 1994WO-EP00345 19940207 DSR: DE FR GB IT NL

Priority n° : 1993DE-4304468 19930215

Covered countries : 19

Publications count : 3

Cited patents : EP-252250; WO9302124

**• Patentee & Inventor(s) :**

Patent assignee : (HENK ) HENKEL KGAA

Inventor(s) : DAUTE P; FLEISCHER E; KLAMANN J; KLEIN J; WEDL P

**• Accession codes :**

Accession N° : 1994-256084 [32]

Sec. Acc. n° CPI : C1994-117081

**• Derwent codes :**

Manual code : CPI: A08-A03 A08-M03B

A08-S04 E10-G02B2 N01-A

Derwent Classes : A60 E17

**• Update codes :**

Basic update code : 1994-32

Equiv. update code : 1994-34; 1996-01



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 43 04 468 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 43 04 468.9  
㉑ Anmeldetag: 15. 2. 93  
㉒ Offenlegungstag: 18. 8. 94

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>:  
**C 07 C 69/003**  
C 07 C 67/02  
C 07 C 67/08  
C 07 C 67/48  
C 08 K 5/10  
C 09 K 3/16  
C 09 K 15/06  
// C 08 L 27/06, 69/00

DE 43 04 468 A 1

㉑ Anmelder:  
Henkel KGaA, 40589 Düsseldorf, DE

㉒ Erfinder:  
Klamann, Jörg-Dieter, Dr., 2850 Bremerhaven, DE;  
Klein, Johann, Dr., 4000 Düsseldorf, DE; Daute,  
Peter, Dr., 4300 Essen, DE; Fleischer, Erwin, 2850  
Bremerhaven, DE; Wedl, Peter, 2850 Bremerhaven,  
DE

⑤4 Verfahren zur Herstellung hellfarbiger Polyolester

⑤7 Hellfarbige Polyolester lassen sich herstellen, indem man Fettsäuren bzw. Fettsäureglycerinester in Gegenwart von 0,001 bis 0,1 Gew.-% - bezogen auf die Fettstoffe - Lithiumsalzen mit Polyolen einer Veresterung bzw. Umesterung unterwirft und die Polyolester anschließend in an sich bekannter Weise mit Bleichmitteln behandelt. Die Stoffe eignen sich als Kunststoffhilfsmittel.

DE 43 04 468 A 1

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingebrachten Unterlagen entnommen

BUNDESDRUCKEREI 06. 94 408 033/284

7/46

## Beschreibung

## Gebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung hellfarbiger Polyolester, bei dem man Fettsäuren bzw. Fettsäureglycerinester in Gegenwart von Lithiumsalzen mit Polyolen verestert bzw. umestert und die Reaktionsprodukte anschließend mit Bleichmitteln behandelt, die Verfahrensprodukte sowie deren Verwendung als Kunststoffhilfsmittel.

## Stand der Technik

Bei der Herstellung und Verarbeitung von Kunststoffen finden eine Vielzahl von Hilfsmitteln Verwendung. Zu ihren Aufgaben gehört beispielsweise die Herabsetzung der Reibung während der Extrusion, die antistatische Ausrüstung der Polymeren oder deren Schutz vor Vergilbung durch UV-Strahlung. Zu den wichtigsten Inhaltsstoffen derartiger Kunststoffhilfsmittel zählen neben Metallseifen und Phosphorverbindungen Polyolester, die üblicherweise durch Veresterung von Fettsäuren bzw. Umesterung fetter Öle mit Polyolen — in der Regel Glycerin — in Gegenwart katalytischer Mengen von Zinnsalzen hergestellt werden.

Grundsätzlich stellen Zinnsalze geeignete Veresterungs- bzw. Umesterungskatalysatoren dar. So läßt sich beispielsweise ölsäurereiches neues Rüßöl mit Glycerin in Gegenwart von 1 bis 2 Gew.-% Zinnoxalat — bezogen auf das Öl — innerhalb von 8 h mit befriedigenden Ausbeuten zu einem Gemisch der Mono- und Diglyceride umestern. Von Nachteil hierbei ist jedoch der hohe Zinngehalt in den Produkten, der aus anwendungstechnischen Gründen unerwünscht ist. Anstelle einer aufwendigen Abtrennung des Zinns aus den Partialglyceriden setzt man die Katalysatoren daher üblicherweise in geringen Mengen von typischerweise 0,02 bis 0,04 Gew.-% ein. Auf diese Weise lassen sich zwar Partialester mit einem tolerierbar niedrigen Zinngehalt herstellen, dem Vorteil der niedrigen Katalysatorkonzentration steht jedoch der Nachteil deutlich längerer Reaktionszeiten gegenüber. Ein weiterer sehr entscheidender Nachteil besteht ferner darin, daß die Verwendung von Zinnkatalysatoren — insbesondere bei Einsatz ungesättigter Einsatzstoffe — zu Produkten einer unzureichenden Farbqualität führt, die sich nicht oder nur sehr bedingt mit Wasserstoff aufhellen lassen.

Die Aufgabe der Erfindung hat somit darin bestanden, ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Polyolestern zur Verfügung zu stellen, das frei von den geschilderten Nachteilen ist.

## Beschreibung der Erfindung

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Polyolestern, bei dem man Fettsäuren bzw. Fettsäureglycerinester in Gegenwart von 0,001 bis 0,1 Gew.-% — bezogen auf die Fettstoffe — Lithiumsalzen mit Polyolen einer Veresterung bzw. Umesterung unterwirft und die resultierenden Polyolester anschließend in an sich bekannter Weise mit Bleichmitteln behandelt.

Überraschenderweise wurde gefunden, daß Lithiumsalze nicht nur in der Lage sind, die Veresterung bzw. Umesterung bei vergleichsweise sehr niedrigen Konzentrationen zu katalysieren und die Reaktionszeit erheblich zu verkürzen, sondern daß auch Polyolester erhalten werden, die im Vergleich zu den Produkten des Stands der Technik sehr viel leichter einer Bleiche beispielsweise mit Wasserstoffperoxid zugänglich sind. Ein weiterer Vorteil des erfindungsgemäßen Verfahrens ist darin zu sehen, daß auf eine Neutralisation und/oder Abtrennung der Lithiumsalze in den Polyolestern verzichtet werden kann, da die geringen Einsatzmengen weder die Eigenschaften der Produkte, noch deren Verhalten in der Weiterverarbeitung negativ beeinflussen.

## Rohstoffe

Bei den Fettsäuren handelt es sich um aliphatische Carbonsäuren der Formel (I),



in der  $\text{R}^1\text{CO}$  für einen linearen oder verzweigten aliphatischen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen steht.

Typische Beispiele sind Capronsäure, Caprylsäure, Isononansäure, Caprinsäure, Undecansäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmoleinsäure, Stearinsäure, Isostearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselin-säure, Linolsäure, Linolensäure, Elaeostearinsäure, Ricinolsäure, 12-Hydroxystearinsäure, Arachinsäure, Gadol-einsäure, Behensäure und Erucasäure sowie deren technische Gemische, wie sie beispielsweise bei der Druck-spaltung von Fetten und Ölen oder bei der Oxidation von Aldehyden aus der Roelen'schen Oxosynthese anfallen. Vorzugsweise werden Fettsäuren mit 16 bis 18 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 Doppelbindung, beispielsweise technische Talgfettsäure, eingesetzt.

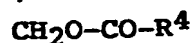
Bei den Fettsäureglycerinestern handelt es sich um Triglyceride, die der Formel (II) folgen,



|



|



(I) 5

10

in der  $\text{R}^2\text{CO}$ ,  $\text{R}^3\text{CO}$  und  $\text{R}^4\text{CO}$  unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte aliphatische, gegebenenfalls hydroxysubstituierte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen stehen.

Typische Beispiele sind synthetische, vorzugsweise jedoch natürliche Fettsäureglycerinester pflanzlicher oder tierischer Herkunft beispielsweise auf Basis von Palmöl, Palmkernöl, Kokosöl, Rüböl alter und neuer Züchtung, Sonnenblumenöl alter und neuer Züchtung, Ricinusöl, Sojaöl, Erdnußöl, Olivenöl, Leinöl, Rindertalg oder Fischöl sowie chemisch modifizierte Triglyceride vom Typ der sogenannten "Sojapolyole", die man durch Epoxidation von Sojaöl und nachfolgende Öffnung der Oxiranringe mit geeigneten Nucleophilen, beispielsweise Alkoholen, erhält. Vorzugsweise werden pflanzliche Triglyceride mit hohem Anteil an ungesättigten Fettsäuren, insbesondere Rüböl und Sonnenblumenöl neuer Züchtung eingesetzt.

Als Polyole kommen Verbindungen in Betracht, die mindestens 2, vorzugsweise 3 bis 5 Hydroxylgruppen aufweisen. Typische Beispiele sind Glycerin, Oligoglycerine mit einem durchschnittlichen Oligomerisierungsgrad von 1,5 bis 10, Trimethylolpropan und Pentaerythrit. Vorzugsweise wird Glycerin eingesetzt. Demzufolge stellen die bevorzugten nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen Produkte somit Fettsäureglyceride, insbesondere technische Mischungen von Mono- und Diglyceriden dar.

#### Lithiumsalze

Als Lithiumsalze kommen neben Lithiumhydroxid auch Lithiumseifen, also Salze des Lithiums mit gegebenenfalls hydroxyfunktionalisierten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen in Betracht. Typische Beispiele sind die Lithiumsalze der Capronsäure, Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Palmitoleinsäure, Stearinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Petroselinssäure, Linolsäure, Linolensäure, 12-Hydroxystearinsäure, Ricinolsäure, Arachinsäure, Gadoleinsäure, Behensäure oder Erucasäure. Die Lithiumsalze können in Form wäßriger oder alkoholischer Lösung zum Einsatz gelangen. Wegen ihrer leichten Dosierbarkeit werden vorzugsweise die ohnehin flüssigen Lithiumsalze ungesättigter Fettsäuren eingesetzt. Die Lithiumseifen können der Reaktionsmischung direkt zugesetzt werden; sie können sich jedoch auch in situ bilden, beispielsweise aus Lithiumhydroxid und einem Fettsäureester.

Die Einsatzmenge der Lithiumsalze kann 0,001 bis 0,1, vorzugsweise 0,002 bis 0,05 und insbesondere 0,004 bis 0,01 Gew.-% — bezogen auf die Einsatzstoffe — betragen. Da Lithiumionen mit den in Gläsern enthaltenen Alkaliionen austauschen können, was zu einer Verringerung der Konzentration an Lithiumionen führen kann, empfiehlt es sich, das Verfahren in Geräten aus Stahl oder ähnlich inerten Materialien durchzuführen. Die Verwendung von Lithiumcarbonat zusammen mit Aluminiumoxid für die Eigenkondensation von Glycerin ist aus JP Patent Abstract 13,372 (C-627) (3270) 17 bekannt.

#### Veresterung bzw. Umesterung und Bleiche

Das molare Verhältnis zwischen Fettsäuren bzw. Fettsäureglycerinestern und Polyolen kann 10 : 1 bis 1 : 10, vorzugsweise 3 : 1 bis 1 : 3 betragen. Die Veresterung bzw. Umesterung kann in an sich bekannter Weise im Temperaturbereich von 100 bis 250°C durchgeführt werden. Die Veresterung bzw. Umesterung kann vollständig, d. h. unter Absättigung aller zur Verfügung stehender Hydroxylgruppen erfolgen. In einer bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird jedoch nur eine partielle Veresterung bzw. Umesterung angestrebt. Unter partiell ist hierbei ein Veresterungsgrad von 10 bis 95, vorzugsweise 25 bis 75% der zur Verfügung stehenden Hydroxylgruppen zu verstehen. Es sei darauf hingewiesen, daß der Fachmann in der Lage ist, den Grad der Veresterung über das Einsatzverhältnis der Ausgangsstoffe zu steuern, ohne hierzu erfinderisch tätig werden zu müssen.

Die Bleiche kann ebenfalls in an sich bekannter Weise durchgeführt werden, indem man die Polyolester beispielsweise mit 0,3 bis 1, vorzugsweise 0,2 bis 1 Gew.-% — bezogen auf die Polyolester — Hypochlorit oder vorzugsweise Wasserstoffperoxid versetzt und 0,5 bis 2 h rührt.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft hellfarbige Polyolester, die man dadurch erhält, daß man Fettsäuren bzw. Fettsäureglycerinester in Gegenwart von 0,001 bis 0,1 Gew.-% — bezogen auf die Fettstoffe — Lithiumsalzen mit Polyolen einer Veresterung bzw. Umesterung unterwirft und die resultierenden Polyolester anschließend in an sich bekannter Weise mit Bleichmitteln behandelt.

#### Gewerbliche Anwendbarkeit

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hellfarbigen Polyolester verbessern das Gleitverhalten bei der Herstellung von Polymeren, eignen sich zur antistatischen Ausrüstung von Kunststoffen und weisen gegenüber UV-Strahlung eine farbstabilisierende Wirkung auf.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung betrifft daher die Verwendung der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen hellfarbigen Polyolester als Kunststoffhilfsmittel, in denen sie zu 0,1 bis 5, vorzugsweise 0,5 bis 1,5 Gew.-% — bezogen auf 100 Teile Kunststoff — enthalten sein können.

Typische Beispiele für Hilfsmittel der genannten Art sind Gleitmittel, Antistatika und UV-Stabilisatoren. In diesem Zusammenhang können die hellfarbigen Polyolester gemeinsam mit weiteren üblichen Einsatzstoffen verwendet werden, als da beispielsweise sind: Metallseifen, gegebenenfalls oxo- oder hydroxysubstituierte Fettsäuren, gegebenenfalls chemisch modifizierte Hydrotalcite, Alkylphosphate, Alkylphosphite, Diketone, epoxidierte Fettsäureniedrigalkylester bzw. -glycerinester und dergleichen. Geeignete Kunststoffe sind insbesondere PVC und Polycarbonat.

Die folgenden Beispiele sollen den Gegenstand der Erfindung näher erläutern, ohne ihn darauf einzuschränken.

#### Beispiele

##### Beispiel 1

a) Umesterung. In einem 1-l-Vierhalsrundkolben mit Rührer, Thermometer und hochangesetztem, absteigenden Kühler wurden 475,3 g (0,5 mol) Rüböl neuer Züchtung (ca. 60 Gew.-% Ölsäureanteil) und 27,3 g (0,3 mol) Glycerin vorgelegt. Zum Start der Umesterungsreaktion wurden der Mischung weitere 4,0 g (0,04 mol) Glycerin und 12 g (0,04 mol) technische Ölsäure (Edenor® TiO<sub>5</sub>, Fa. Henkel KGaA, Düsseldorf/FRG) sowie als Katalysator 0,02 g Lithiumhydroxid — entsprechend 0,004 Gew.-% bezogen auf das Triglycerid — zugegeben. Die Reaktionsmischung wurde unter Rühren auf 200°C erhitzt und das Reaktionswasser unter Anlegen eines schwachen Vakuums kontinuierlich entfernt. Nach einer Reaktionszeit von 4 h betrug der Gehalt an freiem Glycerin in der Mischung noch ca. 1 Gew.-%. Das rohe Reaktionsprodukt wurde auf 90°C abgekühlt, mit 0,5 Gew.-% — bezogen auf das Reaktionsprodukt — Bleicherde versetzt und filtriert.

Das resultierende blanke, hellgelbe Öl zeigte eine Lovibond-Farbzahl (1 Zoll Küvette) von gelb 5,8 und rot 1,8.

b) Bleiche. Ein Teil dieses Öles wurde mit 0,5 Gew.-% — bezogen auf das Öl — wäßrigem Wasserstoffperoxid (35 gew.-%ig) versetzt und über einen Zeitraum von 30 min bei 90°C gerührt. Anschließend wurde ein schwaches Vakuum angelegt, die Mischung über einen Zeitraum von 90 min auf 105°C erhitzt und das Wasser entfernt. Das resultierende blanke, deutlich aufgehellte Öl zeigte eine Lovibond-Farbzahl (1 Zoll Küvette) von gelb 3,3 und rot 0,3.

#### Vergleichsbeispiel V1

a) Umesterung. Beispiel 1 wurde unter Einsatz von 475,3 g neuem Rüböl, 31,3 g Glycerin und 12 g Ölsäure wiederholt. Als Katalysator wurde jedoch anstelle des Lithiumsalzes 0,1 g Zinnoxalat — entsprechend 0,02 Gew.-% bezogen auf das Triglycerid — eingesetzt. Den Grenzwert des Glycerinrestgehaltes von ca. 1 Gew.-% wurde hier jedoch erst nach einer Reaktionszeit von 13 h erreicht.

b) Bleiche. Anlog Beispiel 1 wurde ein Teil des Öles mit Wasserstoffperoxid gebleicht. Das resultierende blanke, jedoch wenig aufgehellte Öl zeigte eine Lovibond-Farbzahl (1 Zoll Küvette) von gelb 3,4 und rot 1,0.

#### Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von hellfarbigen Polyolestern, bei dem man Fettsäuren bzw. Fettsäureglycerinester in Gegenwart von 0,001 bis 0,1 Gew.-% — bezogen auf die Fettstoffe — Lithiumsalzen mit Polyolen einer Veresterung bzw. Umesterung unterwirft und die resultierenden Polyolester anschließend in an sich bekannter Weise mit Bleichmitteln behandelt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäuren der Formel (I) einsetzt,



in der R<sup>1</sup>CO für einen linearen oder verzweigten aliphatischen, gegebenenfalls hydroxysubstituierten Acylrest mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen steht.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Fettsäureglycerinester der Formel (II) einsetzt,



in der R<sup>2</sup>CO, R<sup>3</sup>CO und R<sup>4</sup>CO unabhängig voneinander für lineare oder verzweigte aliphatische, gegebene-

nenfalls hydroxysubstituierte Acylreste mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0 oder 1 bis 5 Doppelbindungen stehen.

4. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man Polyole einsetzt, die ausgewählt sind aus der Gruppe, die von Glycerin, Oligoglycerinen, Trimethylolpropan und Pentaerythrit gebildet wird.

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Fettsäuren bzw. Fettsäureglycerinester und die Polyole im molaren Verhältnis 10 : 1 bis 1 : 10 einsetzt.

6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumsalz Lithiumhydroxid einsetzt.

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man als Lithiumsalze Lithiumseifen von gegebenenfalls hydroxysubstituierten Fettsäuren mit 6 bis 22 Kohlenstoffatomen und 0, 1, 2 oder 3 Doppelbindungen einsetzt.

8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Veresterung bzw. Umesterung im Temperaturbereich von 100 bis 250°C durchführt.

9. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß man die Polyolester mit Wasserstoffperoxid behandelt.

10. Hellfarbige Polyolester, dadurch erhältlich, daß man Fettsäuren bzw. Fettsäureglycerinester in Gegenwart von 0,001 bis 0,1 Gew.-% — bezogen auf die Fettstoffe — Lithiumsalzen mit Polyolen einer Veresterung bzw. Umesterung unterwirft und die resultierenden Polyolester anschließend in an sich bekannter Weise mit Bleichmitteln behandelt.

11. Verwendung von hellfarbigen Polyolestern nach dem Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 9 als Kunststoffhilfsmittel.

- Leerseite -